



INFLUENCIA DE UN EMISARIO EN EL CONTENIDO DE
METALES PESADOS DE LAS AGUAS COSTERAS DE
PUNTA DEL HIDALGO, EN EL NORTE DE TENERIFE,
ISLAS CANARIAS, ESPAÑA.

Influence of a sewage pipe on the heavy metals content of the
coastal waters of Punta del Hidalgo, in the North of Tenerife,
Canary Islands, Spain.

Autora: Elisabet Tamara Herrera González

Tutor: Gonzalo Lozano Soldevilla

Cotutor: Enrique Lozano Bilbao

Índice

1. RESUMEN	3
ABSTRACT	3
2. INTRODUCCIÓN	4
2.1. Impacto de los emisarios submarinos	4
2.2. Importancia de los metales pesados en el ambiente natural	4
2.3. Metales pesados	6
2.4. Zona de investigación	9
2.5. Objetivos	11
3. MATERIAL Y MÉTODOS	11
3.1. Recogida de muestras	11
3.2. Ensayos de laboratorio	12
3.3. Análisis estadístico	13
4. RESULTADOS	14
5. DISCUSIÓN	17
6. CONCLUSIONES	21
CONCLUSSIONS	21
7. BIBLIOGRAFIA	23

1. RESUMEN

En primera instancia, tras la obtención de 40 muestras de agua de los charcos del intermareal de Punta del Hidalgo, se estudió la posible polución debido a la presencia de metales pesados de esta zona. En este experimento se recogieron las botellas de agua en función de la distancia con respecto al emisario. Por este motivo, se dividió el transecto en 3 zonas y se comparó con una zona control. Concretamente, se hizo un análisis de 11 metales pesados de gran importancia (Al, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Ni, Pb, V y Zn), con el posterior estudio estadístico a través del programa IBM SPSS Statistics v22.0. Este procedimiento sirvió como herramienta para identificar las diferencias existentes entre las concentraciones de metales para las distintas zonas seleccionadas. Finalmente, los resultados obtenidos en el experimento se compararon con otros estudios realizados en distintos lugares del mundo para, de esta manera, deducir las posibles causas de la presencia de estos metales pesados. Además, esto convendría para cerciorarse de que el caso que nos concierne no tiene implicaciones que perjudiquen a la población y que, por lo tanto, no sea apto el baño en esta zona de la isla.

Palabras Clave: Intermareal, metales pesados, emisario, polución.

ABSTRACT

In the first instance, after obtaining 40 water samples from the intertidal pools of Punta del Hidalgo, the possible pollution due to the presence of heavy metals from this area was studied. In this experiment, the water bottles were collected according to the distance with respect to the sewage pipe. For this reason, the transect was divided into 3 zones and compared with a control zone. Specifically, an analysis was made of 11 heavy metals of great importance (Al, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Ni, Pb, V and Zn), with the subsequent statistical study through the IBM SPSS Statistics v22.0. program. This procedure served as a tool to identify the differences between metal concentrations for the different selected areas. Finally, the results obtained in the experiment were compared with other studies carried out in different parts of the world, in order to deduce the possible causes of the presence of these heavy metals. In addition, this would be convenient to make sure that the case that concerns us doesn't have implications that harm the population and that, therefore, the bathing of the same in this area of the island is not suitable.

Key Words: Intertidal, heavy metals, sewage pipe. pollution.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Impacto de los emisarios submarinos.

Tradicionalmente, los emisarios submarinos han sido utilizados como sistema para la evacuación de las aguas residuales, depuradas o no, en plantas de tratamiento. Con este método se está promoviendo una evacuación que renuncia al posible aprovechamiento de un agua tratada y regenerada, en el primer caso, además de una polución que afecta a distintos aspectos del medio marino, desde la masa de agua en sus aspectos oceanográficos hasta la biota marina, en el segundo. Estos sistemas de emisión requieren, además, un riguroso seguimiento posterior a su instalación, que en muchos casos no se realizan, pudiendo afectar también al medio terrestre si se producen colapsos en el circuito en episodios de lluvias torrenciales o por simples averías en el tramo terrestre. (www.iagua.es).

2.2. Importancia de los metales pesados en el ambiente natural.

Los niveles naturales de metales pesados en ambientes marinos se han convertido recientemente en un problema potencial, dado el aumento de los polucionantes de actividades humanas, que han tenido un impacto considerable en las comunidades y organismos en estos ambientes (Lozano- Bilbao *et al.*, 2018). Estos contaminantes se extraen de los recursos minerales y entran en productos hechos por el hombre a través de procesos primarios y secundarios y su posterior reciclaje. Durante estos procesos, una parte de estos metales se dispersa en el medio ambiente de diferentes maneras. La industria, el comercio, la agricultura, el turismo y la urbanización en áreas costeras se consideran fuentes continuas directas e indirectas de polucionantes (Han *et al.*, 2002).

Los metales pesados constituyen uno de los principales contaminantes antrópicos en las zonas costeras de todo el mundo (Ruilian *et al.*, 2008). Estos metales representan un grave problema para la salud de los seres humanos, los organismos marinos y la salud de los ecosistemas, debido a su toxicidad, persistencia y bioacumulación. La polución del medio ambiente con metales tóxicos y radionúclidos surge como resultado de actividades humanas, principalmente industriales, pero fuentes como la agricultura y la eliminación de desechos también contribuyen a esto (DeForest *et al.*, 2007).

Más concretamente, se sabe que muchos de estos metales son tóxicos, carcinógenos y mutagénicos para los humanos, y pueden contribuir a la degradación de los ambientes marinos al reducir la diversidad de organismos (Hosono *et al.*, 2011).

A diferencia de los polucionantes orgánicos, los metales pesados no son degradados biológica o químicamente, por lo que pueden ser acumulados en altas concentraciones en los tejidos de los organismos marinos (Rainbow, 1997). Una vez bioacumulados, estos metales pueden ser transferidos hacia niveles superiores de la red trófica, constituyendo eventualmente una amenaza para la salud humana (Wang, 2002; Díaz *et al.*, 2008; Whyte *et al.*, 2009; Tapia *et al.*, 2010).

Para la reducción de estos metales se han llevado a cabo numerosos estudios entre los cuales destacan: microprecipitación, electrodeposición, ósmosis, adsorción, filtración, ultracentrifugación, resinas de intercambio iónico, etc. obteniendo resultados satisfactorios. Pese a ello, estos métodos no son efectivos a bajas concentraciones de metales pesados en disolución, lo cual no resulta viable en cuestiones económicas y de rendimiento. (Veglio *et al.*, 2003; Jalali *et al.*, 2002).

Actualmente, los procesos biotecnológicos presentan un gran interés por la variedad de métodos detoxificantes de metales pesados. (Bishop, 2002; Volesky, 2001).

Dentro de este contexto, la biotecnología ha separado dos grandes áreas dentro del mismo objetivo: bioacumulación y biosorción. Entendida la primera como un proceso activo de eliminación de metales pesados mediante mecanismos metabólicos involucrando biomasa viviente, y biosorción como un proceso pasivo con un mecanismo fisicoquímico, por medio de biomasa no viviente. Por ende, la biosorción es un área de investigación con muchos aportes a la comunidad industrial, por brindar una alternativa técnica y económicamente viable y por ser considerada una tecnología "limpia" en la eliminación de metales tóxicos de aguas residuales o de desecho de actividades productivas. (Viera, 2000; Cuizano *et al.*, 2008). Cabe decir que, aunque la implicación de estos procesos no está muy clara, se pueden utilizar por el hombre para detoxificar controladamente el medio.

2.3. Metales pesados.

-Plomo.

Es un metal pesado no esencial que puede presentar concentraciones relativamente elevadas, fundamentalmente en moluscos bivalvos y en peces. Este elemento se distribuye sistémicamente a través de los eritrocitos, llegando así al cerebro, riñón, hígado, músculos y tejido óseo. Realiza diversas funciones como la interacción con otros metales esenciales, la alteración de los microtúbulos respiratorios, así como la inhibición de gran cantidad de enzimas respiratorios.

El Pb, al igual que el Hg, es conocido desde la antigüedad, y su toxicidad se ha asociado a la enfermedad denominada como saturnismo, que resulta de la competencia de este metal con el Fe, interfiriendo en la síntesis de ferroporfirinas (Salazar-Lugo, 2009).

Las consecuencias y síntomas que provoca la presencia de este metal son: dolor crónico, anemia hemolítica, incremento de enzimas hepáticas, neuropatías y encefalopatías agudas. La IDA (Ingesta Diaria Admitida) es de 0,3 mg/kg/día (Gutiérrez, 2005).

-Cadmio.

Este metal se da en escasas concentraciones tanto en ambientes terrestre como acuáticos. Se utiliza recientemente en numerosas industrias. En la naturaleza se encuentra ligado al Zn, con el cual presenta homologías químicas. Además, este elemento puede competir con el Zn, el Cu y el Ca por sus sitios de unión en las macromoléculas. Su competencia con el Ca, se debe a que en el estado iónico (Cd^{2+}) presenta un radio iónico semejante a ese elemento; esto lleva a que pueda reemplazarlo en los huesos, dando como resultado a la deformación de los mismos (Salazar-Lugo, 2009).

El Cd puede acumularse en el riñón y en el hígado e induce inmunosupresión (Nordberg, 2009).

Puede permanecer en el organismo entre 10 y 40 años y se asocia, en concreto, al sistema renal. Esto induce intoxicaciones agudas o crónicas: las agudas, como irritación del tracto digestivo, cefaleas, escalofríos, parálisis y depresión cardiovascular (una vez ha pasado al torrente sanguíneo); y las crónicas, que producen lesiones óseas. La IDA (Ingesta Diaria Admisible) es de 0,05 mg/kg/día. (Gutiérrez, 2005). Esta se define como la

cantidad de un aditivo añadido en un alimento que se puede ingerir a diario, durante toda la vida de una persona, sin que llegue a representar un riesgo apreciable para la salud. Se expresa en unidades de masa (normalmente mg) por día y en relación con el peso corporal.

-Hierro.

Microconstituyente esencial de los seres vivos y potencialmente tóxico. Se encuentra, fundamentalmente, formando la hemoglobina y la mioglobina. La ausencia de este metal desemboca en la aparición de la anemia ferropénica. Sus principales efectos se corresponden con diferentes patologías gastrointestinales, cardiovasculares y neurológicas fundamentadas en la paralización de la producción de ATP en aerobiosis o en incremento de la actividad de producción de anilina-hidroxilasa y de tirosina amino-transferasa. Las Ingestas Diarias Recomendadas (IDR) son de 9 y 18 mg/día para hombres y mujeres respectivamente (Gutiérrez, 2005). Esta se define como la dosis mínima que se debe consumir de un nutriente para mantenerse sano

-Zinc.

Es elemento esencial (poco representado) y además se caracteriza por ser cofactor de muchas enzimas como fosfatasa alcalina, aldolasa, alcohol-deshidrogenasa y láctico-deshidrogenasa, entre otras. Es también muy importante su asociación con insulina, debido a su baja concentración en el páncreas en personas diabéticas. El Zn es antagónico con Cd y con Hg, ya que en presencia de los dos últimos se reduce la toxicidad del primero. La IDA es de 9,5 y 7 mg/día para hombres y mujeres respectivamente (Gutiérrez, 2005).

-Cromo.

Es un metal de amplia utilización industrial y, además, se encuentra en proporciones notables en los combustibles fósiles. Es considerado un alto contaminante ambiental ya que sus compuestos provocan efectos carcinógenos y mutagénicos.

El Cr trivalente es esencial en el metabolismo de la glucosa, y su carencia se asocia a la inducción de la diabetes y a enfermedades cardiovasculares en la madurez. El Cr hexavalente produce incremento de cáncer de pulmón por su unión a los ácidos nucleicos, inhibición de la función respiratoria y daños en el ADN, (Gutiérrez, 2005).

-Cobre.

Oligoelemento dinámico propio de invertebrados como pueden ser moluscos y crustáceos. Su principal función con respecto a estos organismos es la de constituir el núcleo de la hemocianina, su pigmento respiratorio. El ser humano lo obtiene por aportes exógenos en la dieta. Cabe destacar que este metal se liga a la albúmina y a la ceruloplastina para finalmente circular por el torrente sanguíneo.

Las intoxicaciones alimenticias que puedan surgir por la presencia de cobre están asociadas a la presencia de ptomaínas. La IDA es de 1,1 mg/ día (Gutiérrez, 2005).

-Níquel.

Es un oligoelemento que se encuentra en la corteza terrestre. Su toxicidad se promueve por interacción con los fosfolípidos de membrana, incrementando la peroxidación lipídica y alterando la conformación de macromoléculas. Además, se compleja con ADN y ARN y sus enzimas reguladores.

La adquisición respiratoria y dérmica de Ni son las más importantes. En el caso de la primera, sus resultados posibles debido a una intoxicación local son asma, irritación pulmonar y neumoconiosis; en la vía dérmica se produce dermatitis. Si se diera el caso de una intoxicación sistémica, acarrearía eritrocitosis, retraso del crecimiento, hiperglucemia y degeneraciones orgánicas importantes en corazón, cerebro, pulmones, hígado y riñones. La IDA es de 1.540 µg/día (Gutiérrez, 2005).

-Aluminio.

El aluminio es un metal no esencial que se considera el tercer elemento más abundante de la corteza terrestre, superado sólo por el oxígeno y el silicio. En las aguas superficiales oceánicas, el aluminio permanece durante un período de 4 semanas a 4 años (Orians y Bruland, 1986), debido a la remoción del mismo en la columna de agua.

En Canarias se han encontrado niveles altos de ingestas medias de aluminio en adultos (10,2 mg/día para una persona de 60 kg o 170 µg/kg de peso/día).

Los efectos tóxicos del aluminio se muestran esencialmente en el sistema nervioso central y tejido óseo. En 2011, el Comité de Expertos en Aditivos Alimentarios de la EFSA (La

Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria), estableció una ingesta tolerable (PTWI) de 10 mg/kg de peso/semana. (Gutiérrez, 2005).

-Boro.

El boro se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza, con concentraciones de aproximadamente 10 mg/kg en la corteza terrestre y alrededor de 4,5 mg/L en el océano. La dosis mínima letal después de la ingestión accidental de ácido bórico en humanos oscila entre 98 y 650 mg/kg de peso corporal. (Teshima *et al.*, (1986) y Litovitz *et al.* (1988)), afirmaron que la dosis letal expresada en ácido bórico era de 3 a 6 g en bebés y de 15 a 20 g en adultos.

-Litio.

Es un metal alcalino presente en el suelo y el agua que existe en dos formas isotópicas (${}^7\text{Li}$ y ${}^6\text{Li}$). Su toxicidad es promovida por dosis elevadas (15-20 mg/L en el flujo sanguíneo), causando náuseas, ceguera, daños renales, coma y paro cardíaco. La EPA (Environmental Protection Agency) ha derivado una dosis de referencia provisional para la exposición subcrónica y crónica de litio de 2 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de peso/día. (Gutiérrez, 2005).

-Vanadio

El vanadio es un metal que se encuentra ampliamente distribuido en la corteza terrestre con una concentración media de 100 ppm. No son destacables efectos negativos como la muerte, ni alteraciones musculoesqueléticas o de la presión arterial. La ATSDR (Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades) ha derivado un MRL (Minimum Residue Limit) para la exposición oral de duración intermedia al vanadio de 0,01 mg/kg de peso corporal/día (Gutiérrez, 2005).

2.4. Zona de investigación.

Los metales pesados pueden incorporarse a un sistema de abastecimiento de agua por medio de residuos industriales que son vertidos sin previos tratamientos, los que posteriormente se depositan en lagos, ríos y distintos sistemas acuíferos (García & Dorronsoro, 2005).

El estudio se realizó en la zona noroeste de Tenerife, Islas Canarias. Concretamente en Punta del Hidalgo. Importantes descargas se producen en relación a las depuradoras por esta costa. La localidad de Punta del Hidalgo ha sufrido un crecimiento demográfico que ha producido un aumento en el caudal diario recibido por la planta de tratamiento de aguas, llegando en ocasiones a superar los 950 m³, según datos de la empresa gestora de aguas públicas Teideagua.

A 600 metros de la costa se encuentra un emisario submarino, de uso exclusivo para casos de emergencia relacionados con la capacidad de dicha instalación. Esta infraestructura ha sufrido numerosos desperfectos por los temporales que azotan las costas del norte de Tenerife, generando vertidos en ocasiones no depurados completamente y a menor distancia de costa (www.teidagua.com). Dichos vertidos pueden haber influido sobre distintos aspectos de organismos que habitan el litoral, al alterar parámetros físico-químicos de las aguas que habitan. Debido a esto, se plantea aquí la hipótesis de que esta polución esté afectando a los niveles de pigmentación de ciertos artrópodos.

Para apoyar esta causa, Lozano realizó en 2016 un estudio previo en esta zona sobre el camarón de roca *Palaemon elegans* (Rathke, 1837), carideo abundante del infralitoral de las Islas Canarias, y en 2018 sobre la anémona *Anemonia sulcata* (Pennant, 1777) como indicador de vertidos de aguas residuales (Dolenec *et al.*, 2005, 2006). De esta manera, se evaluaron como potenciales bioindicadores de polución, complementados por el estudio de Lozano *et al.*, 2016 y Lozano-Bilbao *et al.*, 2018, en la costa noroeste de Tenerife sobre la determinación de $\delta^{15}\text{N}$ en *Anemonia sulcata* como bioindicador de polución. Los emisarios descargan la materia orgánica e inorgánica, ya sea en ambiente dulce o costero. (Gearing *et al.*, 1991; Waldron *et al.*, 2001).

La desnitrificación que se produce durante el tratamiento generalmente resulta en un efluente con materia orgánica enriquecida con $\delta^{15}\text{N}$ (Ramírez-Álvarez *et al.*, 2007). Esto demuestra que las plantas de purificación extraen la materia orgánica depositada en alcantarillados y así confieren grandes cantidades de $\delta^{15}\text{N}$ al medio ambiente (Rozic *et al.*, 2015).

2.5. Objetivos.

Este estudio tiene como principal objetivo dilucidar, tras haber consultado suficientes estudios comparativos, si existe o no polución por la presencia de metales pesados en concentraciones superiores a las permitidas en la costa de Punta del Hidalgo, además de determinar la influencia que conlleva el emisario sobre esa posible contaminación del medio. Asimismo, en caso positivo de polución, los resultados obtenidos tras el experimento sirven como herramienta para identificar qué metales pesados tienen mayor relevancia. De esta forma, se pretende comprobar si estas aguas son perjudiciales para la salud de la población.

3. MATERIAL Y MÉTODOS

3.1. Recogida de muestras.

Se realizó un muestreo del agua en la zona de charcos del intermareal de Punta del Hidalgo ($28^{\circ} 34' 5.17''\text{N}$ $16^{\circ} 19' 35.45''\text{W}$).

Este estudio tuvo lugar en el mes de noviembre de 2018, y durante el mismo se recogieron las muestras de agua y posteriormente fueron procesadas en laboratorio.

Para el diseño experimental, el transecto fue dividido en tres zonas a ambos lados del emisario, a las cuales se les denominó como: zona 1, zona 2 y zona 3, las cuales se estudiaron con respecto a una zona control. Concretamente, se tomaron 10 botellas de agua de cada zona, obteniendo así, un tamaño muestral de 40 botellas para determinar su concentración de metales pesados.

Además de esto, se tomaron los datos de salinidad de cada charco para extrapolar los resultados de la concentración de metales a su unidad correspondiente.



Figura 1.- Imagen del emisario submarino de Punta del Hidalgo.



Figura 2.- Zonación de los charcos del intermareal de Punta del Hidalgo en función a la distancia del emisario (Mapa obtenido de Grafcan).

3.2. Ensayos de laboratorio.

A continuación, se midieron y desecaron en estufa 25 mL de agua de cada una de las 40 muestras, vertidas en pocillos de porcelana, a una temperatura de 70°C durante 24 horas. Una vez desecadas y extraída la sal de dichas muestras de agua, se procedió con el ensayo. El primer paso fue añadir a los pocillos de porcelana ácido nítrico al 1'5 % y remover la disolución con la ayuda de una varilla de vidrio, hasta su mayor homogenización posible, para disolver la sal anteriormente formada.

Luego de esto, se introdujeron todas las disoluciones en unos matraces a través de un embudo y se enrasó con más cantidad de ácido nítrico al 1'5 % hasta alcanzar los 25 mL deseados.

Finalmente, su lectura correspondiente se hizo mediante ICP-OES (espectrómetro de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente).



Figura 3.- Modelo de ensayo de laboratorio.

3.3. Análisis estadístico.

Para la valoración estadística y el procesamiento de los datos obtenidos se utilizó el programa IBM SPSS Statistics v22.0. En cada análisis se llevó a cabo el mismo procedimiento para comprobar si los datos seguían una distribución normal, cumpliendo para ello que existiera normalidad y homogeneidad de varianzas, tomando P valor de 0,05.

Para comprobar la existencia o no de normalidad en los datos de concentración de metales pesados se realizaron los test de normalidad (Test de Kolmogorov-Smirnov) y de homogeneidad de las varianzas (Estadístico de Levene). Si los datos seguían una distribución normal se aplicó ANOVA, utilizando post hoc de Tukey (ya que había más de 2 grupos de muestras).

Al llevar a cabo estas transformaciones, los datos seguían sin mostrar una distribución normal por lo que se recurrió a la realización de pruebas no paramétricas utilizando el test estadístico de Kruskal-Wallis. Posteriormente, en el caso de que entre los datos existieran diferencias estadísticamente significativas, se procedió a realizar el test de U de Mann-Whitney, para comprobar entre qué tipos de muestras existían estas diferencias significativas (Lozano, 2016).

4. RESULTADOS

En la Tabla 1 se muestran los valores medios y desviaciones estándar para cada metal en cada zona de muestreo en la zona control (Z=0), zona 1 (Z=1), zona 2 (Z=2) y zona 3 (Z=3) (mg/kg peso húmedo). Densidades: Zona 1= 1.026 g/dm³; Zona 2= 1.025 g/dm³; Zona 3= 1.025 g/dm³; Zona control= 1.025 g/dm³.

Tabla 1. Valores promedio y desviaciones estándar de la concentración de metales pesados para cada zona de muestreo (mg/kg peso húmedo).

Z	Al	B	Cd	Cr	Cu	Fe
0	0,493 ± 0,158	1,862 ± 0,626	0,001 ± 0,000	0,022 ± 0,014	0,025 ± 0,008	0,530 ± 0,249
1	0,725 ± 0,393	3,011 ± 0,345	0,001 ± 0,001	0,008 ± 0,002	0,036 ± 0,012	0,282 ± 0,120
2	0,405 ± 0,149	1,978 ± 0,247	0,001 ± 0,000	0,007 ± 0,002	0,015 ± 0,003	0,150 ± 0,071
3	0,367 ± 0,153	1,878 ± 0,283	0,001 ± 0,000	0,010 ± 0,017	0,037 ± 0,014	0,163 ± 0,057

Z	Li	Ni	Pb	V	Zn
0	0,053 ± 0,004	0,062 ± 0,042	0,003 ± 0,002	0,005 ± 0,003	0,068 ± 0,037
1	0,084 ± 0,016	0,109 ± 0,093	0,012 ± 0,009	0,010 ± 0,003	0,209 ± 0,095
2	0,044 ± 0,008	0,030 ± 0,017	0,003 ± 0,001	0,010 ± 0,015	0,030 ± 0,02
3	0,082 ± 0,036	0,041 ± 0,026	0,005 ± 0,003	0,016 ± 0,023	0,022 ± 0,02

Generalmente, a partir de estos datos, por un lado, se podría dilucidar que los elementos que se encuentran en mayor concentración son: B, Al y Fe (de manera decreciente). Por otro lado, el metal con menor incidencia en las muestras de agua sería el Cd. La concentración y la respectiva desviación estándar de este último difiere significativamente del resto.

La normalidad de la distribución de los datos de concentraciones de metales pesados se comprobó con la realización del test de Kolmogorov-Smirnov (Tabla 2):

Tabla 2. Test de Kolmogorov-Smirnov.

	Al	B	Cd	Cr	Cu	Fe	Li	Ni	Pb	V	Zn
Sig. asintótica	,065	,101	,130	,050	,072	,001*	,081	,327	,089	,471	,895
*P<0,05											

Como todos los metales no presentaron normalidad se procedió a realizar el test estadístico de Kruskal-Wallis (Tabla 3). En los metales en los que se rechazó la hipótesis nula (Al, B, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Pb, V y Zn) se procedió a aplicar el test de U de Mann-Whitney (Tabla 4); para comprobar entre qué localidades existían diferencias significativas respecto a la concentración de metales.

Tabla 3. Tabla ANOVA de una vía (Test de Kruskal-Wallis).

	Al	B	Cd	Cr	Cu	Fe	Li	Ni	Pb	V	Zn
Sig. asintótica	,019*	,000*	,223	,002*	,000*	,000*	,000*	,010*	,009*	,017*	,000*
*P<0,05											

Tabla 4. Test de U de Mann-Whitney.

	0-1	0-2	0-3	1-2	1-3	2-3
Al	,280	,190	0,89	,019*	,005*	,579
Cd	,912	,190	0,063	,421	,280	,579
B	,000*	,796	,218	,000*	,000*	,529
Cr	,001*	,001*	,009*	,846	,089	,165
Cu	,052	,001*	,105	,001*	,971	,000*
Fe	,011*	,000*	,000*	,007*	,015*	,280
Li	,000*	,011*	,015*	,000*	,280	,000*
Ni	,165	,063	,280	,002*	,023*	,315
Pb	,019*	,315	,353	,003*	,035*	,143
V	,007*	,684	,218	,005*	,631	,105
Zn	,000*	,011*	,003*	,000*	,000*	,280
*P<0,05						

Como se puede observar en la Tabla 4, el Cd es el único metal que no presenta diferencias significativas entre las zonas. El Al y el Ni tienen mayor grado de disparidad entre las zonas 1-2 y 1-3. Además, los elementos B y Pb comparten diferencias importantes entre las zonas 0-1, 1-2 y 1-3. En el caso del Cr se manifiesta mayor diferencia cuando se compara con toda la zona 0. Por el contrario, el Cu representa diferencias significativas en lo que corresponde a la zona 2.

Como elementos con mayores diferencias entre todas las zonas (a excepción de la comparativa de las zonas 2-3) se destacan el Fe y el Zn; y así como, a excepción de las zonas 1-3, se puede encontrar al Li. Por último, el Va sólo desarrolla diferencias significativas entre las zonas 0-1 y 1-2.

A partir de estos datos, por una parte, se puede deducir que la comparación de zonas 1-2 es la que representa mayor disparidad de concentración de los metales pesados, con tan solo dos elementos que no tienen diferencias destacables (Cd y Cr). Por otra parte, las zonas 2 y 3 tienen el menor grado de diferencias significativas.

A continuación, se representa en la Figura 4 los gráficos de cajas de los cuatro elementos en los cuales se perciben más diferencias significativas:

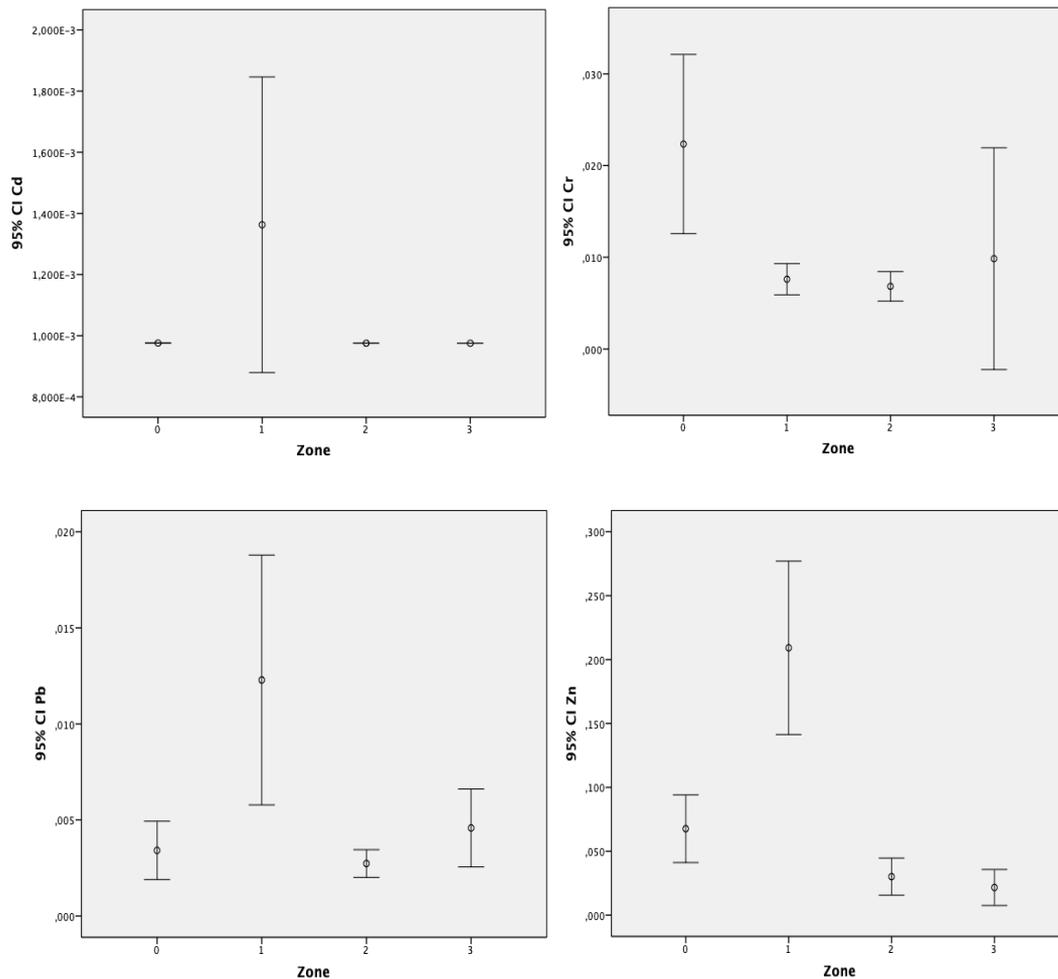


Figura 4. Concentración de los metales pesados (Cd, Cr, Pb y Zn) por zona (mg/kg).

5. DISCUSIÓN

Con respecto a los resultados obtenidos en este estudio, se podría destacar que las medias de concentración de metales pesados tienen sus valores más altos en la zona 1 (emisario) y van disminuyendo según se aleja del punto de descarga del emisario. En dicha zona, los metales que tienen mayor rango de concentración, con respecto a las otras zonas, son: Al, B, Li, Ni, Pb y Zn (Tabla 1). Sin embargo, la zona con menor concentración media de metales pesados es la zona 2. Asimismo, este hecho se debería principalmente, según la comparación con otros estudios, a los aportes antrópicos que han tenido lugar a lo largo del tiempo. No obstante, estos valores no son tan altos como para declarar que la zona no sea apta para el baño y perjudique gravemente la salud de la población.

Se han realizado muchos estudios acerca de la contaminación por metales pesados en el agua de mar, y sobre la posible influencia antrópica con respecto a este hecho:

Un ejemplo interesante de estudio tuvo lugar en Varanasi (India), en donde se analizaron suelos y vegetales. El estudio concluye que la irrigación por aguas residuales tratadas o no tratadas ha aumentado la cantidad de metales pesados. La concentración de cadmio en el agua de riego se encontró por encima del límite permisible establecido por la OMS para el riego de tierras agrícolas en los sitios de Dinapur y Lohta. Las concentraciones de metales pesados en las plantas muestran variaciones espaciales y temporales significativas. Cd, Pb y Ni superaron los límites permisibles por la India, mientras que Zn y Cu estaban dentro de los límites en la porción comestible de *Beta vulgaris* (remolacha o beterrada roja). Además, la concentración de Cr superaba el límite permisible en el sitio de Lohta, recibiendo efluentes de industrias basadas en Cr. Los resultados del presente estudio sugieren incluso que las concentraciones de Zn, Cr y Mn en las plantas están influenciadas por variaciones estacionales; mientras que Cd, Cu, Pb y Ni no mostraron ningún cambio en el patrón de captación debido a las variaciones estacionales. (Kumar Sharma *et al.*, 2005)

Un estudio muy reciente en la Patagonia, concretamente en el Canal de Beagle, llevó a cabo un análisis del agua de mar de seis metales (fracción soluble) de las muestras para determinar los factores de concentración (FQ). Así, se concluyó que la especiación de metales en el agua de mar y, por lo tanto, su bioacumulación, depende de varios factores, como el protocolo de muestreo, las condiciones ambientales y fisicoquímicas, la salinidad, las sustancias húmicas, la red trófica, la dureza del agua, etc. Por otro lado, el fenómeno de la bioacumulación no refleja inmediatamente la polución aguda en las áreas estudiadas sino, principalmente, la historia de la misma. (Conti *et al.*, 2019)

Paralelamente, se hizo una investigación en el estuario de Port Jackson (Australia), y como se esperaba las concentraciones de metales pesados, obtenidas en el estuario fueron mayores que las concentraciones de Cu, Cd, Zn y Ni observadas para aguas abiertas y costeras australianas. Esto indica claramente un aporte derivado antrópicamente de metales en las aguas estuarinas. Sin embargo, para todos los metales, las concentraciones observadas estuvieron por debajo de los límites de referencia para la calidad del agua recreativa, el principal uso de las aguas estuarinas. La relación elemental de Zn: Cd se ha utilizado como indicador de la entrada antrópica a las aguas estuarinas y costeras. (Hatje *et al.*, 2006)

Otro estudio que apoya la influencia antropogénica en la polución por metales pesados se realizó en el puerto de Alejandría (Egipto). En este territorio objeto de estudio, se ha incrementado la actividad industrial drásticamente en los últimos 20 años. Las concentraciones de muchos metales pesados fueron mucho más altas en comparación con el análisis realizado hace una década en el sedimento de Western Harbour (por ejemplo, 4 veces para Cd, 11 veces para Cu, 8 veces para Mn y 75 veces para Zn). Este gran aumento en la concentración de metales pesados en los sedimentos superficiales fue probablemente causado por las actividades portuarias e industriales cada vez mayores durante este período y la descarga continua de efluentes agrícolas e industriales al puerto. Los niveles más altos de As, Cd, Cu, Mn, Ni, V, Sn, Cr y Zn en la cuenca del Arsenal, y en las regiones de Boathouse, el emblema de El Mahmoudiya y el Ship Lift, se deben principalmente a la presencia de las principales fuentes de aportes por metales y actividades humanas intensivas.

Las concentraciones de la mayoría de los metales pesados en la mayoría de las muestras de sedimentos estaban por encima de los umbrales que se consideraban seguros para los organismos vivos. Altos niveles de metales pesados podrían producir efectos perjudiciales sobre los organismos bentónicos. Aunque la bioacumulación de metales pesados no se investigó en este estudio, las altas concentraciones de sedimentos de metales pesados en el puerto occidental de Alejandría podrían producir una acumulación en el sistema biológico y producir efectos adversos para la salud. (Mostafa *et al.*, 2015)

En Dinamarca, unos investigadores estudiaron una estrategia para la eliminación de metales pesados. Se utilizó la remediación electrodiálítica para eliminar los metales pesados de los sedimentos portuarios contaminados con anóxicos. La eliminación más alta obtenida fue de 98% de Cd, 78% de Zn, 65% de Pb y 44% de Cu a 1.0mA / cm². En los sedimentos anóxicos, los metales suelen estar presentes como sulfuros metálicos inmóviles. Sin embargo, el sedimento se oxidó parcialmente cuando se mezcló por primera vez en la celda electrodiálítica y, además, durante los experimentos electrodiálíticos, cambiaron la especiación del metal y la disponibilidad. La suspensión de sedimentos se oxidó después de 7 días de remediación y esto no dependió de la velocidad de agitación.

La acidificación de los sedimentos se observó en todos los experimentos electrodiálíticos, incluido un experimento sin corriente aplicada. Por esta razón, parecía crucial, para el

potencial de remediación de todos los metales, mantener el sedimento en suspensión para obtener un pH bajo en el sedimento. Para las condiciones operativas, también se concluyó que es importante mantener todos los sedimentos en suspensión para evitar depósitos y niveles de alto voltaje. (Kirkelund *et al.*, 2009)

También se investigaron las fuentes de metales pesados en una planta de tratamiento de aguas residuales en Estocolmo. Se determinó que las fuentes podían ser originadas por escurrimiento de techos, desgaste de neumáticos, grandes empresas, lavacoches etc. Las fuentes se identificaron al conocer el contenido de metales en varios productos y las emisiones de productos a aguas residuales o aguas pluviales. Las fuentes de aguas residuales y aguas pluviales se clasificaron para permitir la comparación con otras investigaciones y mediciones. Las categorías fueron hogares, agua de drenaje, negocios, sedimentos de tuberías (todos transportados en aguas residuales), deposición atmosférica, tráfico, materiales de construcción y sedimentos de tuberías (transportados en aguas pluviales). Los resultados muestran que fue posible rastrear las fuentes de metales pesados para algunos metales como Cu y Zn (110 y 100% encontrados, respectivamente), así como Ni y Hg (70% encontrado). Otras fuentes de metales aún son poco conocidas o subestimadas (Cd 60%, Pb 50%, Cr 20% conocido). Las mayores fuentes de Cu resultaron ser el agua del grifo y los techos.

Para Zn las mayores fuentes fueron material galvanizado y lavados de autos. En el caso de Ni, las fuentes radicaban en los productos químicos utilizados en el tratamiento de agua. Y finalmente, para Hg, la fuente de emisión más dominante fue la amalgama en los dientes. Para Pb, Cr y Cd, donde las fuentes eran menos comprendidas, los mayores contribuyentes de todos fueron el lavado de autos. Los resultados estimados de las fuentes de este estudio se compararon con las mediciones realizadas anteriormente. La comparación muestra que la contribución medida de los hogares es mayor que la estimada (excepto Hg), lo que lleva a la conclusión de que las fuentes de agua de alcantarillado de los hogares aún no se conocen bien o que las fuentes conocidas están subestimadas. (Sorme & Lagerkvist, 2002).

6. CONCLUSIONES

Primeramente, cabría destacar que existe alta concentración por metales pesados en la zona de charcos del intermareal de Punta del Hidalgo. Los metales pesados con mayores concentraciones son: B, seguido de Al y, a su vez, de Fe. Sin embargo, destacamos que el Cd es el metal que aparece con menor concentración.

Adicionalmente, los resultados obtenidos mostraron que hay diferencias significativas entre las zonas de estudio. Siendo la comparación de zonas 1-2 la que representa mayor disparidad de concentración, con tan solo dos elementos que no tienen diferencias destacables (Cd y Cr). Por otra parte, las zonas 2-3 tienen el menor grado de diferencias significativas

Paralelamente a estas hipótesis, es importante resaltar que el vertido del emisario submarino presente en la parcela de estudio es un factor determinante para que se acumulen metales pesados en el medio marino. De igual manera, la actividad humana ha contribuido a aumentar el contenido de estos elementos durante los últimos años.

En cambio, estos niveles medios de metales pesados no se consideran tan significativos como para confirmar que no sea apto el baño en esta zona y que, por ello, perjudique gravemente la salud de la población.

CONCLUSSIONS

First of all, it should be noted that there's heavy metal contamination in the puddle area of the intertidal of Punta del Hidalgo. Heavy metals with higher concentrations are: B, followed by Al and, in turn, Fe. However, we emphasize that Cd is the metal that appears with less concentration.

In addition, the results obtained showed that there're significant differences between the study areas. The comparison of zones 1-2 is the one that represents the greatest concentration disparity of heavy metals, with only two elements that have no notable

differences (Cd and Cr). On the other hand, zones 2-3 have the lowest degree of significant differences

In parallel with these hypotheses, it's important to note that the discharge of the sewage pipe, present in the study plot, is a determining factor for heavy metals accumulation in the marine environment. Similarly, human activity has helped to increase the content of these elements in recent years.

By contrast, these average levels of heavy metals are not considered to be significant enough to confirm that bathing isn't suitable in this area and that it seriously harms the health of the population.

7. BIBLIOGRAFIA

- Mostafa, A.R., Barakat, A.O., Qian, Y., Wade, T.L. & Yuan, D., 2004. An Overview of Metal Pollution in the Western Harbour of Alexandria, Egypt. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 13:3, 299-311.
- Bishop, P.L., 2002. Pollution prevention: fundamentals and practice, Beijing Tsinghua University Press.
- Conti, M.E., Tudino, M.B, Grazia Finioia, M., Simone, C., Stripeikis, J., 2019. Managing complexity of marine ecosystems: From the monitoring breakdown structure (MBS) to the baseline assessment. Trace metal concentrations in biomonitors of the Beagle Channel, Patagonia (2005-2012). *Elsevier, Ecological Indicators* 104, 296-305.
- Cuizano, N.A., Navarro, A.E., 2008. Biosorption of heavy metals by marine algae: possible solution to pollution at low concentrations. www.rseq.org, 104 (2), 120-125.
- DeForest, D., Brix, K., Adams, W., 2007. Assessing metal bioaccumulation in aquatic environments: The inverse relationship between bioaccumulation factors, trophic transfer factors and exposure concentration. *Aquatic Toxicology*. 84: 236– 246.
- Díaz, O., Encina, F., Recabarren, E., Del Valle, C., Pastene, R., Montes, S., Figueroa, A. 2008. Estudio de la concentración de arsénico, mercurio, plomo y fenantreno en la macha (*Mesodesma donacium*): Implicancias alimentarias y toxicológicas. *Revista chilena de nutrición*, 35(1), 53-60.
- Dolenc, T., Vokal, B. & Dolenc, M. 2005. Nitrogen- 15 signals of anthropogenic nutrient loading in *Anemonia sulcata* as a possible indicator of human sewage impacts on marine coastal ecosystems: a case study of Pirovac Bay and the Murter Sea (Central Adriatic). *Croatian Chemical Acta*, 78 (4): 593-600.
- Dolenc, T., Lojen, S., Kniewald, G., Dolenc, M & Rogan, N., 2006. $\delta^{15}\text{N}$ of particulate organic matter and *Anemonia sulcata* as a tracer of sewage effluent transport in the marine coastal ecosystem of Pirovac Bay and the Murter Sea (Central Adriatic). *Materials and Geoenvironment*, 53 (1): 1-13.
- Dolenc, T., Lojen, S., Kniewald, G., Dolenc, M., Rogan, N., 2007. Nitrogen stable isotope composition as a tracer of fish farming in invertebrates *Aplysina aerophoba*, *Balanus perforatus* and *Anemonia sulcata* in central Adriatic. *Aquaculture* 262 (2–4), 237–249.

- Fitt, W.K., McFarland, F.K., Warner, M.E., Chilcoat, G.C., 2000. Seasonal patterns of tissue biomass and densities of symbiotic dinoflagellates in reef corals and relation to coral bleaching. *Limnol. Oceanogr.* 45 (3), 677–685.
- García, I. & Dorronsoro, C. 2005. Contaminación por Metales Pesados. En Tecnología de Suelos. Universidad de Granada. Departamento de Edafología y Química Agrícola <http://edafologia.ugr.es./index.htm>
- Gearing, P.J., Gearing, J.N., Maughan, J.T., Oviatt, C.A., 1991. Isotopic distribution of carbon from sewage sludge and eutrophication in the sediments and food web of estuarine ecosystems. *Environ. Sci. Technol.* 25 (2), 295–301.
- Gutiérrez, A.J. 2005. Estudio del contenido de metales pesados tóxicos y esenciales en especies de moluscos enlatados de consumo habitual en la isla de Tenerife. Tesis Doctoral inédita. *Departamento de Biología Animal, Universidad de La Laguna, España.*
- Han, F. X., A. Banin, Y. Su, D. L. Monts, J. M. Plodinec, W. L. Kingery, and G. E. Triplett. 2002. Industrial age anthropogenic inputs of heavy metals into the pedosphere. *Naturwissenschaften* 89:497– 504.
- Hosono, T., Su, C.C., Delinom, R., Umezawa, Y., Toyota, T., Kaneko, S., Taniguchi, M., 2011. Decline in heavy metal contamination in marine sediments in Jakarta Bay, Indonesia due to increasing environmental regulations. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 92 (2), 297–306.
- Kirkelund, G.M., Ottosen, L.M., Villumsen, A., 2009. Electrodialytic remediation of harbor sediment in suspension-Evaluation of effects induced by changes in stirring velocity and current density on heavy metal removal and pH. *Elsevier, Journal of Hazardous Materials* 169, 685-690.
- Lozano-Bilbao, E., Alcázar-Treviño, J., & Fernández, J. J. 2018. Determination of $\delta^{15}\text{N}$ in *Anemonia sulcata* as a pollution bioindicator. *Ecological Indicators*, 90, 179-183.
- Conti, M.E., Tudino, M.B, Grazia Finioia, M., Simone, C., Stripeikis, J., 2019. Managing complexity of marine ecosystems: From the monitoring breakdown structure (MBS) to the baseline assessment. Trace metal concentrations in biomonitors of the Beagle Channel, Patagonia (2005-2012). *Elsevier, Ecological Indicators* 104, 296-305.
- Nordberg, Gunnar F. Historical perspectives on cadmium toxicology, 2009. *Toxicology and applied pharmacology*, Vol. 238, N° 3, 192-200.

- Orians, K.J., Bruland, K.W., 1986. The biogeochemistry of aluminum in the Pacific Ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 78, 397–410.
- Rainbow, P. S. 1997. Trace metal accumulation in marine invertebrates: marine biology or marine chemistry?. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 77 (1), 195-210.
- Kumar Sharma, R., Agrawal, M., Marshall, F., 2005. Heavy metal contamination of soil and vegetables in suburban areas of Varanasi, India. *Science Direct, Ecotoxicology and Environmental Safety* 66 (2007), 258-266.
- Ramírez-Álvarez, N., Macías-Zamora, J.V., Burke, R.A., Rodríguez-Villanueva, L.V., 2007. Use of $\delta^{13}C$, $\delta^{15}N$, and carbon to nitrogen ratios to evaluate the impact of sewage- derived particulate organic matter on the benthic communities of the Southern California Bight. *Environ. Toxicol. Chem.* 26 (11), 2332–2338.
- Rozic, P.V., Dolenc, T., Lojen, S., Kniewald, G., Dolenc, M., 2015. Use of stable isotope composition variability of particulate organic matter to assess the anthropogenic organic matter in coastal environment (Istra Peninsula, Northern Adriatic). *Environ. Earth Sci.* 73 (7), 3109.
- Ruilian, Y.U., Xing, Y., Yuanhui, Z.H.A.O., Gongren, H.U., Xianglin, T.U., 2008. Heavy metal pollution in intertidal sediments from Quanzhou Bay, China. *J. Environ. Sci.* 20 (6), 664–669.
- R. Jalali, H. Ghafourian, Y. Asef, S. Davarpanah, S. Sepher. *J. Hazard. Mater.* 2002, B92, 253–262.
- Salazar-Lugo, R. 2009. Estado de conocimiento de las concentraciones de cadmio, mercurio y plomo en organismos acuáticos de REDVET, 10 (11).
- Sorme, L., & Lagerkvist, R., 2002. Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *Elsevier, The Science of the Total Environment* 298, 131-145.
- Tapia, J., Vargas-Chacoff, L., Bertrán, C., Carrasco, G., Torres, F., Pinto, *et al.* 2010. Study of the content of cadmium, chromium and lead in bivalve molluscs of the Pacific Ocean (Maule Region, Chile). *Food chemistry*, 121 (3), 666-67.
- Teshima, S., Kanazawa, A., Yamashita, M., 1986. Dietary value of several proteins and supplemental amino acids for larvae of the prawn *Penaeus japonicus*. *Aquaculture*. 51, 225 – 235.
- Tytler, E.M., 1982. The Contribution of Zooxanthellae to the Energy Requirements of the Sea Anemone, *Anemonia Sulcata* (Pennant) (Doctoral dissertation). University of Glasgow.

- V. Hatje, S. C. Apte, L. T. Hales, G.F. Birch, 2006. Dissolved trace metal distributions in Port Jackson estuary (Sydney Harbour), Australia. *Science Direct, Marine Pollution Bulletin* 46 (2003), 719-730.
- Veglio, F., Beolchini, F., Prisciandar, M. *Water Res.* 2003, 37, 4895–4903.
- Viera, R., Volesky, B., 2000. *Internacional Microbiology*,3, 17–24.
- Volesky, B. 2001. *Hydrometallurgy*, 59, 203–216.
- Waldron, S., Tatner, P., Jack, I., Arnott, C., 2001. The impact of sewage discharge in a marine embayment: a stable isotope reconnaissance. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 52 (1), 111–115.
- Wang, W. X. 2002. Interactions of trace metals and different marine food chains. *Marine Ecology Progress Series*, 243, 295-309.
- Whyte, A. L., Hook, G. R., Greening, G. E., Gibbs- Smith, E., & Gardner, J. P., 2009. Human dietary exposure to heavy metals via the consumption of greenshell mussels (*Perna canaliculus* Gmelin 1791) from the Bay of Islands, northern New Zeland. *Science of the Total Environment*, 407 (14), 4348-4355.

Páginas web:

-<http://www.teidagua.com> (29-10-2018).

-<https://www.iagua.es/blogs/juan-mateo-horrach/emisarios-submarinos-solucion-o-problema> (5-11-2018)